

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-006778

(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 04-004820

(71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1992

(72)Inventor : MORIMOTO KIYOYUKI
MURATA KAZUTOSHI
SHIMOZU MASATERU

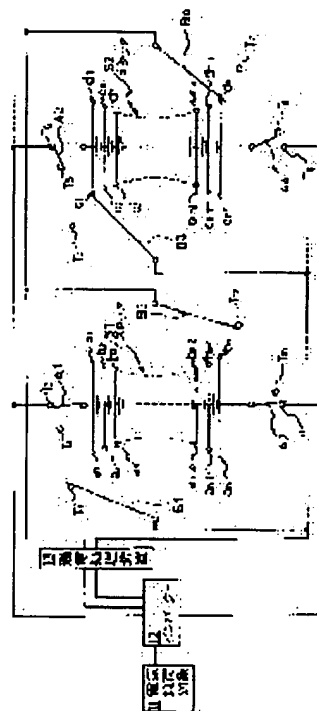
(54) METHOD FOR IMPROVING CHARACTERISTIC OF HIGH TEMPERATURE SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the characteristic of a high temperature solid electrolyte fuel cell (SOFC).

CONSTITUTION: A power source (S1) different from an SOFC (S2) is used to feed the current, which flows in the direction reverse to the direction at the time of generating power, to the SOFC (S2). Consequently, a flow of the oxygen ion moving from a Ni-YSZ fuel electrode to an air electrode through a YSZ electrolyte film is generated to deoxidize Ni oxide of Ni-YSZ, and the ohmic resistance and the polarization resistance of the SOFC is reduced.

Characteristic of the SOFC can be improved under the condition that the SOFC is set in a system. Characteristic of the SOFC deteriorated by the long term operation can be restored to prolong the lifetime thereof.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.11.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2626395

[Date of registration] 11.04.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-6778

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl.⁶ H 01 M 8/04 識別記号 X Z 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-4820

(22) 出願日 平成4年(1992)1月14日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年10月12日～10月13日、社団法人電気化学協会主催の「1991年電気化学秋季大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(72) 発明者 森本 清幸

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社玉野事業所内

(72) 発明者 村田 和俊

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社玉野事業所内

(72) 発明者 下津 正輝

岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社玉野事業所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

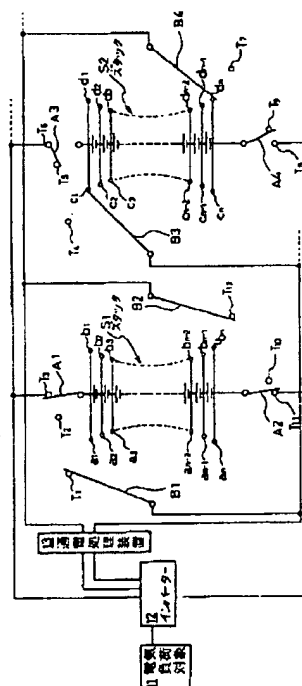
(54) 【発明の名称】 高温固体電解質型燃料電池の特性向上方法

(57) 【要約】

【目的】 高温固体電解質型燃料電池 (SOFC) の特性を向上させる。

【構成】 SOFC (S2) とは別の電源 (S1) を用いて、SOFC (S2) に、発電時と逆方向の電流を通電する。

【効果】 Ni-YSZ燃料極側からYSZ電解質膜を経て空気極側へ移動する酸素イオンの流れが生じ、これにより、YSZの部分酸化、Ni-YSZの酸化Niの還元がなされ、SOFCのオーム抵抗、分極抵抗が低減する。SOFCの特性をシステムにセットした状態のまま向上させることができる。長期の稼動で衰えたSOFCを回復させて寿命を延長させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高温固体電解質型燃料電池に、発電開始に先立って、該燃料電池とは別の電源を用いて、発電時と逆方向の電流を通電することを特徴とする高温固体電解質型燃料電池の特性向上方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高温固体電解質型燃料電池(SOFC)の特性向上方法に係り、特に、発電システムに組み込まれたSOFCの電池性能を容易かつ効率的に回復させることができるSOFCの特性向上方法に関する。

【0002】

【従来の技術】SOFCの初期性能は、通常、本来の性能より劣ることから、従来は、発電開始以後電流が流れることで、徐々にその特性が改善されるのを待って実用に供していた。このようにSOFCの電極特性は、通電処理によって改善されることが知られている。この現象は白金電極について最初に見出されたが、その後セラミックス材料で作製された空気極材料でも同様の効果があることが判った。例えば、実験的に、外部電源を用いて発電時と同方向に通電処理することにより、セル特性が急速に改善されることが知られている(「第30回電池討論会」予稿集第205頁～第206頁)。この方向の通電処理では、空気極側の特性が改善されることが判っている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来、空気極側については、外部電源を用いる通電処理によりセル特性を改善することが知られているが、燃料極側についての特性向上方法に関する報告はなされていない。

【0004】本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、特に、燃料極側の特性を改善することにより、長期の稼動により衰えたSOFCの起電力を回復し、その寿命を大幅に延長するSOFCの特性向上方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のSOFCの特性向上方法は、SOFCに、発電開始に先立って、該SOFCとは別の電源を用いて、発電時と逆方向の電流を通電(以下、単に「通電」と称す場合がある。)することを特徴とする。

【0006】即ち、本発明者らは、SOFCの空気極及び燃料極の特性改善について検討を重ねた結果、外部電源を用いて、SOFCに、発電時とは逆方向に通電することで、燃料極側の特性の改善が図れること、この場合の効果は、空気極側を通電処理する場合より持続時間が長いこと、従って、通電の方向により空気極側を改善することも燃料極側を改善することも可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】本発明の方法は、適当な外部電源(これは、他の稼動中のSOFCであっても良い。)を設けて、SOFCに自動的に又は手動操作にて、適当な時期に、適当な時間、所定の電圧を印加することにより容易に実施可能である。

【0008】

【作用】SOFCの単セルもしくはスタックに、該SOFCとは別の、外部の電源を利用して適当な電圧を印加し、強制的に電流を流すことにより、通電した電気量に見合った酸素イオンが電解質を通過する。この酸素イオンは、雰囲気中のガス中からも供給されるが、電極材料やそれに接する電解質材料の結晶中にある酸素が供給源になると考えられる。

【0009】このような外部電極による通電を発電時と逆方向に行なった場合には、図4に示す如く、酸素イオンが燃料極膜1側から電解質膜2を通過して空気極膜3側へ移動する。この酸素イオンの移動により、図4に示す如く、燃料極膜1の材料、例えばニッケル(Ni)とイットリア安定化ジルコニア(YSZ)とのサーメット(Ni-YSZ)に含まれる酸化Niの還元(図4において、1Aは酸化Niが還元されたNi-YSZを示す。)や電解質膜2の材料、例えば、YSZの部分還元(図4において、2Aは還元された部分を示す。)が生じる。

【0010】このような現象は、各膜間の密着性の向上や電極材の電気化学的な活性の向上を引き起こすため、SOFCセルのオーム抵抗や分極抵抗が低減される。

【0011】

【実施例】以下に図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明する。

【0012】図1、2、3は、本発明方法の実施に好適な、通電処理装置を組み込むことにより、定期的もしくは任意の時期に、自動的もしくは人為制御によって、電池に対して任意の極性の通電処理を施すことができるように構成されたSOFCシステムを示す模式的な回路図を示し、図1はSOFCの発電時、図2、図3は通電時を示す。

【0013】図1、2において、11はSOFCの電気負荷対象であり、12はインバーター、13は通電処理装置である。S1、S2は複数のSOFCセルよりなるスタックである。A1、A2、A3、A4、B1、B2、B3、B4はスイッチである。また、T1～T12、a1～an、b1～bn、c1～cn、d1～dnは端子を示す。

【0014】本実施例においては、複数のセルよりなるスタックS1、S2…が並列に接続されており、その発電時においては、図1に示す如く、スイッチA1、A2、A3、A4がON、即ち、それぞれ端子T3、T11、T6、T8側に接続され、スイッチB1、B2、B3、B4がOFF、即ち、それぞれ端子T1、T12、

3

T₄, T₇ 側に接続されており、各スタックS1, S2…の電流がインバーター12を介して電気負荷対象11に供給される。

【0015】一方、通電時には、図2に示す如く、スイッチA1, A2, A3, A4がOFF、即ち、それぞれ端子T₂, T₁₀, T₅, T₉ 側に接続され、スイッチB1, B2, B3, B4がON、即ち、それぞれ端子a₁, b_n, c₁, d_n 側に接続されており、各スタックS1, S2…に図示しない外部電源からの直流電流がインバーター12及び通電処理装置13を介して供給される。

【0016】なお、通電処理装置13は、通電時間、印加する電圧の極性（通電の方向）を設定すると共に、印加電圧を、例えば単セルの燃料極～空気極間電圧が1～3Vとなるように規制する。

【0017】この場合、スイッチB1～B4の接続端子をそれぞれa₁～a_n, b₁～b_n, c₁～c_n, d₁～d_n のなかから選択することにより、任意の所望のセルのみに通電を行なうことができる。例えば、図2に示す接続状態であれば、すべてのセルに通電されるが、スイッチB2を端子b₁に接続すれば、スタックS1については一つのセルのみに通電することができる。

【0018】また、スタックS1, S2…のうち、特定のスタックのみに通電を行なう場合には、特に外部電源を要することなく、他のスタックの発電を利用して通電を行なうことができる。例えば、スタックS1によりスタックS2に通電を行なう場合には、図3に示す如く、スイッチA1, A2をON、A3, A4をOFF、スイッチB1, B2をOFF、B3, B4をONとする。これにより、スタックS1で発電した直流電流がインバーター12、通電処理装置13を介してスタックS3に送られ、通電処理がなされる。なお、外部電極によりスタックに通電するか、他のスタックにより通電するかは、インバーター12で選択することができる。

【0019】このように、図1～3に示すSOFCシステムであれば、SOFCの発電及び通電をスイッチ操作で容易に制御することができ、システム稼動中であっても、所定方向の電流を所定期間に所定時間、所定のスタック又はセルに流して、その特性の回復を図ることができる。

【0020】なお、本発明の方法において、SOFCの空気極側の特性向上が必要とされる場合には、発電時と同方向の電流をSOFCに流せば良い。

【0021】以下に実験例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

【0022】実験例1図1, 2と同様の、通電処理装置を組み込んだ2セルスタックのSOFCシステムにおい

4

て、電圧制御（単セルのアノード～カソード間の電圧＝2.4V）で1分間、燃料極側から空気極側へ酸素イオンが通過するように通常の発電の逆方向の通電処理を行なった。

【0023】その結果、開回路電圧を低下させることなく、短絡電流密度を1.35A/cm²から1.75A/cm²に高めることができ、これは各単セルの内部抵抗（オーム抵抗と分極抵抗の和）を低減できたことによることが確認された。

【0024】この通電処理の効果は、700時間程度の連続発電でも変化せず持続した。しかして、その改善割合は約30%であり、スタックの出力を極短時間の間に容易に高めるといった優れた効果が得られた。

【0025】また、この通電処理は、長時間の稼動で衰えたセルの起電力を回復させる効果をも奏し、SOFCの寿命を延ばすことができることも、同様の実験により確認された。

【0026】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のSOFCの特性向上方法によれば、SOFCの特性を、発電システムに組み込んだままの状態であっても容易かつ効率的に向上させることができる。本発明の方法によれば、長期の稼動で衰えたSOFCセルの起電力を回復させて、その寿命を大幅に延長することもでき、その工業的有用性は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の実施に好適な通電処理装置を組み込んだSOFC発電システムの一例を示す模式的な回路図である。

【図2】本発明方法の実施に好適な通電処理装置を組み込んだSOFC発電システムの一例を示す模式的な回路図である。

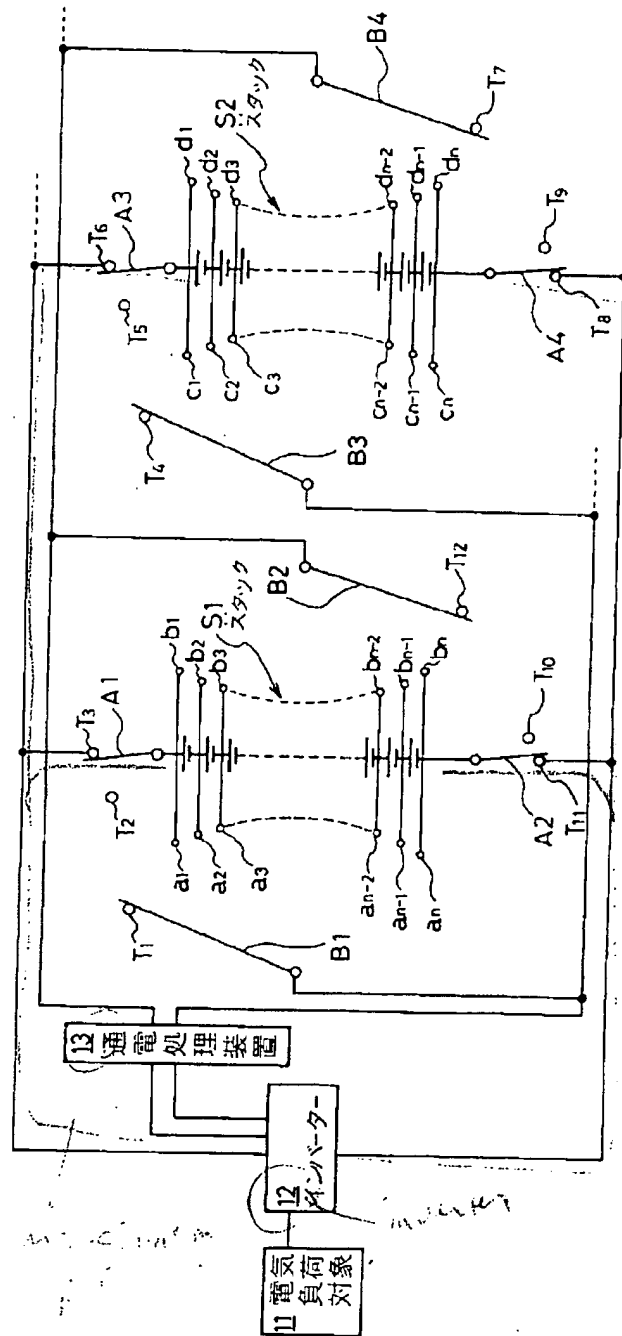
【図3】本発明方法の実施に好適な通電処理装置を組み込んだSOFC発電システムの一例を示す模式的な回路図である。

【図4】通電処理で発生する酸素イオンの移動による作用効果の説明図である。

【符号の説明】

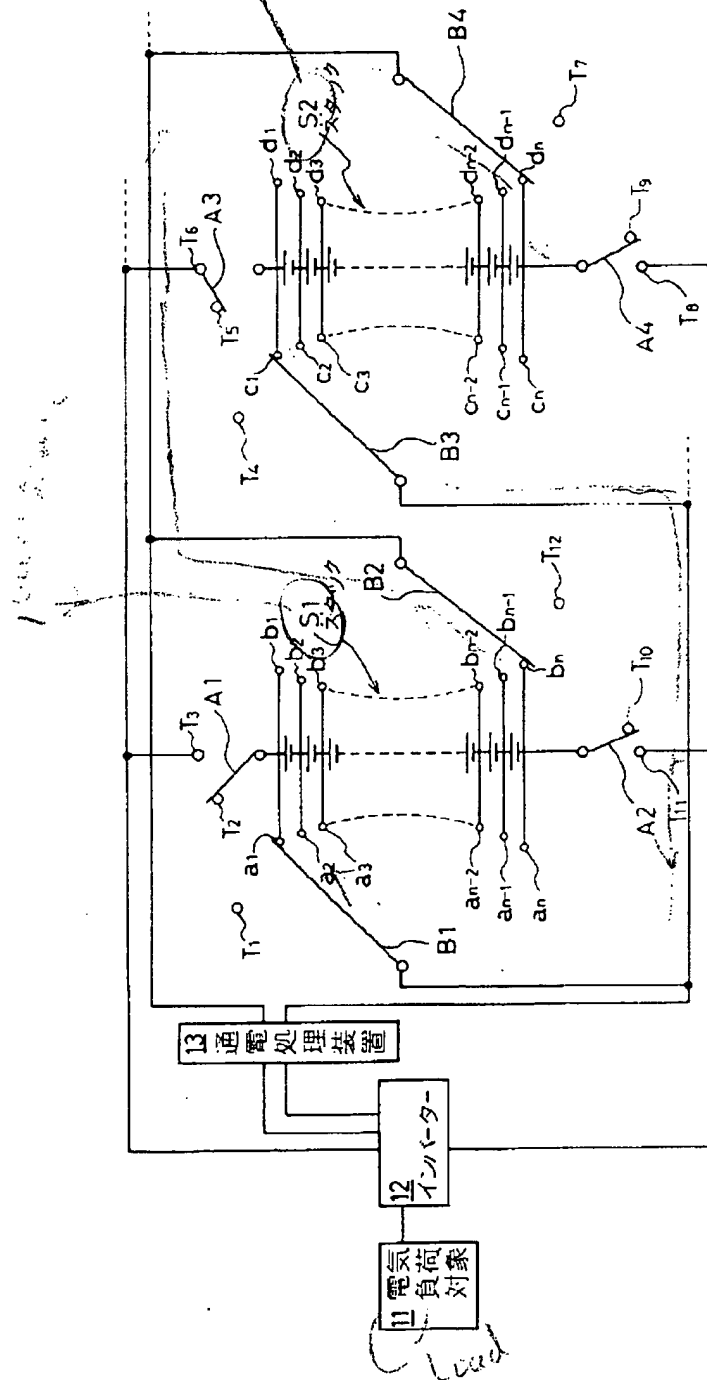
- 1 燃料極膜
- 2 電解質膜
- 3 空気極膜
- 11 電気負荷対象
- 12 インバーター
- 13 通電処理装置
- S1, S2 スタック
- A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3, B4 スイッチ

【図1】

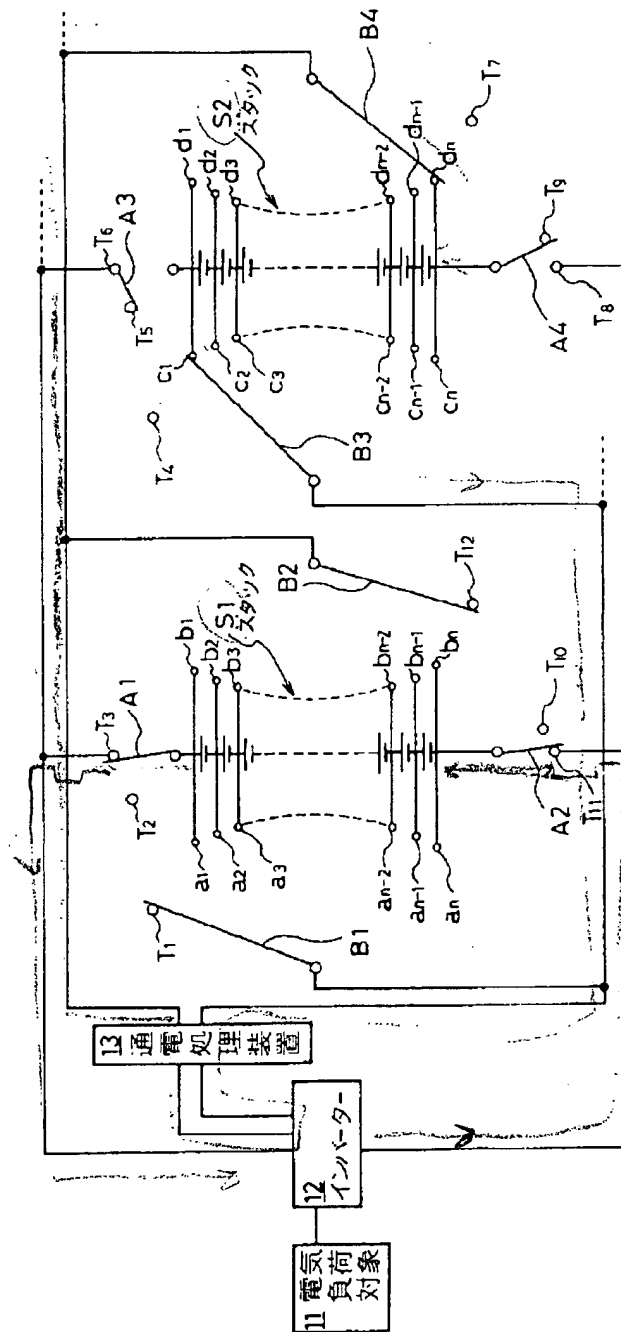


(5)

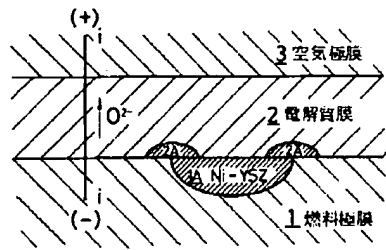
【図2】



【図3】



【図4】



NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The improvement method in a property of the elevated-temperature solid oxide fuel cell characterized by energizing the current of the time of power generation, and an opposite direction in advance of a power generation start to an elevated-temperature solid oxide fuel cell using a power supply different from this fuel cell.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the improvement method in a property of an elevated-temperature solid oxide fuel cell (SOFC), and relates to the improvement method in a property of SOFC which can recover easily and efficiently the cell performance of SOFC especially included in the power generation system.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the initial performance of SOFC was usually inferior to the original performance, conventionally, it was that current flows after a power generation start, and it waited to improve the property gradually and practical use had been presented. Thus, it is known that the electrode characteristic of SOFC will improve by energization processing. Although first found out about the platinum electrode, as for this phenomenon, the air pole material produced with ceramic material after that was also found by that there is same effect. For example, it is known in laboratory by carrying out energization processing in the time of power generation, and this direction using an external power that a cell property will be improved quickly (the collection of "30th cell debate" drafts 205th page - the 206th page). In energization processing of this direction, it turns out that the property by the side of an air pole is improved.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although improving a cell property by energization processing which uses an external power is known about the former and air pole side like ****, the report of the improvement method in a property about a fuel-electrode side is not made.

[0004] By making this invention in view of the above-mentioned conventional actual condition, and improving the property by the side of a fuel electrode especially, the electromotive force of SOFC which declined by long-term operation is recovered, and it aims at offering the improvement method in a property of SOFC which extends the life sharply.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The improvement method in a property of SOFC of this invention is characterized by energizing the current of the time of power generation, and an opposite direction ("energization" only being called hereafter) in advance of a power generation start at SOFC using a power supply different from this SOFC.

[0006] Namely, this invention persons are energizing to SOFC at an opposite direction using an external power at the time of power generation, as a result of repeating examination about the property improvement of the air pole of SOFC, and a fuel electrode. From the case where energization processing of the air pole side is carried out, that the persistence time also improves an air pole side by the direction of a *****, therefore energization and improving a fuel-electrode side also found out the possible thing, and an improvement of the property by the side of a fuel electrode being aimed at and the effect in this case completed this invention.

[0007] The method of this invention can establish a suitable external power (this may be SOFC under other operation.), and can carry it out easily by impressing suitable time and predetermined voltage to SOFC at a stage automatically suitable at manual operation.

[0008]

[Function] Suitable voltage is impressed to the single cell or stack of SOFC using an external power supply different from this SOFC, and the oxygen ion corresponding to energized quantity of electricity passes an electrolyte by passing current compulsorily. Although this oxygen ion is supplied out of the gas of atmosphere, it is considered that the oxygen during the crystal of the electrolyte material which touches an electrode material and it becomes a source of supply.

[0009] When energization by such external electrode is performed to the time of power generation, and an opposite direction, as shown in drawing 4, oxygen ion passes the electrolyte film 2 from the fuel-electrode film 1 side, and moves to the air pole film 3 side. By movement of this oxygen ion, as shown in drawing 4, the material of the fuel-electrode film 1, for example, reduction (in drawing 4, 1A shows nickel-YSZ to which Oxidization nickel was returned.) of the oxidation nickel included in the cermet (nickel-YSZ) of nickel (nickel) and a yttria stabilized zirconia (YSZ) and the material of the electrolyte film 2, for example, the partial reduction of YSZ, (in drawing 4, 2A shows the returned portion.) arises.

[0010] In order that such a phenomenon may cause improvement in the adhesion between each film, and improvement in the electrochemical activity of electrode material, the ohmic resistance and the polarization resistance of a SOFC cell are reduced.

[0011]

[Example] With reference to a drawing, the example of this invention is explained in detail below.

[0012] By incorporating the energization processor for operation of this invention method with drawing 1, and suitable 2 and 3 shows automatic or the typical circuit diagram showing the SOFC system constituted so that arbitrary polar energization processings could be performed to a cell by artificial control at periodical or arbitrary stages, drawing 1 shows drawing 2 and drawing 3 shows the time of energization at the time of power generation of SOFC.

[0013] In drawing 1 and 2, 11 is the electric-load object of SOFC, 12 is an inverter and 13 is an energization processor. S1 and S2 are stacks which consist of two or more SOFC cells. A1, A2, A3, A4, B1, B-2, and B3 and B4 are switches. Moreover, T1 -T12, a1 -an, b1 -bn, c1 -cn, and d1 -dn A terminal is shown.

[0014] In this example, the stack S1 and S2 -- which consist of two or more cells are connected in parallel, and it sets at the time of the power generation. it is shown in drawing 1 -- as -- switches A1, A2, A3, and A4 -- ON -- namely, -- respectively -- a terminal T3, T11 and

T6, and T8 It connects with a side. a switch B1, B-2, and B3 and B4 -- OFF -- namely, -- respectively -- a terminal T1, and T12, T4 and T7 It connects with the side and the current of each stack S1 and S2 -- is fed into the electric-load object 11 through an inverter 12.

[0015] On the other hand, at the time of energization, as shown in drawing 2, switches A1, A2, A3, and A4 turn off. That is, it is a terminal T2, T10 and T5, and T9, respectively. It connects with a side. a switch B1, B-2, and B3 and B4 -- ON -- namely, -- respectively -- a terminal a1, bn, c1, and dn It connects with the side and each stack S1 and the direct current from the external power which is not illustrated to S2 -- are fed through an inverter 12 and the energization processor 13.

[0016] In addition, the energization processor 13 regulates applied voltage so that the fuel electrode of for example, a single cell - the voltage between air poles may be set to 1-3V while setting up the polarity (the direction of energization) of the resistance welding time and the voltage to impress.

[0017] In this case, they are a1 -an, b1 -bn, c1 -cn, and d1 -dn about the end-connection child of switches B1-B4, respectively. By choosing from inside, it can energize only in the cell of arbitrary requests. For example, if it is in the connection state shown in drawing 2, although it will be energized by all cells, it is a terminal b1 about switch B-2. If it connects, only one cell can be energized about a stack S1.

[0018] Moreover, it can energize inside using power generation of other stacks, without requiring an external power, especially in [of a stack S1 and S2 --] energizing only to a specific stack. For example, in energizing to a stack S2 by the stack S1, as shown in drawing 3, it sets [switches A1 and A2 / ON, A3, and A4] OFF, B3, and B4 to ON for OFF, a switch B1, and B-2. The direct current generated by the stack S1 is sent to a stack S3 through an inverter 12 and the energization processor 13 by this, and energization processing is made. In addition, it can be chosen with an inverter 12 whether it energizes to a stack by the external electrode or it energizes by other stacks.

[0019] Thus, if it is the SOFC system shown in drawing 1 -3, even if it can control power generation and energization of SOFC by switch operation easily and is [system] under operation, the current of the predetermined direction can be passed in a predetermined time, a predetermined stack, or a cell at a predetermined stage, and recovery of the property can be aimed at.

[0020] In addition, what is necessary is just to pass the current of the time of power generation, and this direction to SOFC in the method of this invention, when the improvement in a property by the side of the air pole of SOFC is needed.

[0021] The example of an experiment is given to below and this invention is explained more concretely.

[0022] In the SOFC system of 2 cell stack incorporating the same energization processor as example of experiment 1 drawing 1, and 2, energization processing of the opposite direction of the usual power generation was performed so that oxygen ion might pass for 1 minute and from a fuel-electrode side to an air pole side by armature-voltage control (voltage =2.4V between the anode of a single cell - a cathode).

[0023] Consequently, it is short-circuit current density, without reducing open-circuit voltage 1.35 A/cm² Shell 1.75 A/cm² It could raise and it was checked that it is because this reduced the internal resistance (sum of ohmic resistance and a polarization resistance) of each ** cell.

[0024] Continuation power generation of about 700 hours did not change the effect of this energization processing, either, and maintained it. The deer was carried out, the improvement rate is about 30%, and the outstanding effect of heightening the output of a stack easily between ultrashort times was acquired.

[0025] Moreover, this energization processing also did so the effect of recovering the electromotive force of the cell which declined by prolonged operation, and it was also checked by the same experiment that the life of SOFC can be prolonged.

[0026]

[Effect of the Invention] Even if it is in a state [having included in the power generation system], according to the improvement method in a property of SOFC of this invention, the property of SOFC can be raised easily and efficiently, as explained in full detail above. According to the method of this invention, the electromotive force of the SOFC cell which declined by long-term operation can be recovered, the life can also be extended sharply, and the industrial usefulness is size very much.

[Translation done.]